# CHROMATING METHOD FOR IMPARTING EXCELLENT CORROSION RESISTANCE

Patent number:

JP63218279

Publication date:

1988-09-12

Inventor:

SAITO KATSUSHI; MIYAUCHI YUJIRO

Applicant:

NIPPON STEEL CORP

Classification:

- international:

B05D3/10; B05D7/14; C23C22/30; B05D3/10;

B05D7/14; C23C22/05; (IPC1-7): B05D3/10; B05D7/14

- european:

Application number: JP19870048819 19870305 Priority number(s): JP19870048819 19870305

Report a data error here

#### Abstract of **JP63218279**

PURPOSE:To enhance the corrosion resistance of a steel sheet, by coating an aq. acidic soln. contg. the water-soluble chromium compd. consisting essentially of trivalent chromium, an inorg. colloidal compd., and an inorg. anion on the steel surface, and then drying the soln. CONSTITUTION:The aq. acidic soln. contg. the water-soluble chromium compd. consisting essentially of trivalent chromium, an inorg. colloidal compd., and an inorg. anion is prepared. The aq. acidic soln. is coated on the metal surface, and then dried to obtain a chromate film having excellent corrosion resistance. As an alternative method, a >=2-valent metal ion is incorporated into the above- mentioned aq. acidic soln., and the obtained aq. acidic soln. can be used. Silica sol is preferably used as the inorg. colloid, and the ions of phosphoric acid and condensed phosphoric acid are preferably used as the anions. The ions of Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Zn, Cu, Bi, etc., are exemplified as the metal ions.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

## ⑲ 日本国特許庁(JP)

10特許出顧公開

## 四公開特許公報(A)

昭63-218279

(a) Int.Cl. 4 B 05 D 3/10

識別記号

庁内整理番号 M-6122-4F Z-8720-4F

四公開 昭和63年(1988)9月12日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全8頁)

**9発明の名称** 耐食性に優れたクロメート処理方法

②特 願 昭62-48819

❷出 額 昭62(1987)3月5日

<sup>②</sup>発明者 斉藤

千葉県君津市君津1番地 新日本製造株式会社君津製造所

内

**砂発明者 宮内 優二郎** 

千葉県君津市君津1番地 新日本製鐵株式会社君津製鐵所

内

② 代理 人 新日本製漿株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

#### 明 細 書

- 1. 発明の名称
- ・ 耐食性に使れたクロメート処理方法
- 2. 特許請求の範囲
  - (1) 3 価クロムを主分とする水溶性クロム化合物と無機コロイド化合物および無機アニォンを含む酸性水溶液を金属袋面に塗布したのち、乾燥することを特徴とする耐食性に優れたクロメート処理方法
- (2) Cr<sup>5+</sup>/(Cr<sup>5+</sup>+Cr<sup>6+</sup>) が 0.7 以上の水溶性クロム化合物無機コロイド化合物としてシリカソル、無機アニオンとしてリン酸もしくは縮合リン酸イオンを使用する特許請求範囲第 1 項記載の耐食性に優れたクロメート処理方法
- (3) 3 個クロムを主成分とする水溶性クロム化合物と無機コロイド化合物および無機アニオンを含み且つ、2 個以上の金属イオンを含有する課性水溶液を金属表面に造布したのち、乾燥することを特徴とする耐食性に優れたクロメート処理方法

- (4) 金属イオンとして、Mg<sup>2+</sup> , Ca<sup>2+</sup> , Sr<sup>2+</sup> , Ba<sup>2+</sup> , M<sup>3+</sup> , Za<sup>2+</sup> , Cu<sup>2+</sup> , Bb<sup>2+</sup> , Bi<sup>2+</sup> , Ni<sup>2+</sup> , Co<sup>2+</sup> , Pe<sup>2+</sup> , Sn<sup>2+</sup> の一種以上を含む特許療能器第3項記載の耐食性に使れたクロメート処理方法
- 3. 発明の詳細な説明

( 産業上の利用分野 )

本発明は亜鉛もしくは亜鉛合金メッキ網板、アルミメッキ網板の耐食性に優れたクロメート処理 方法に関するものである。

#### ( 従来投销)

## **持開昭63-218279(2)**

の要求に対して、種々の工夫したクロメートを関 発しクロメートの付着量を上げ提供して、本は を上げ提供して、本は ををは要なる。従来のクロメートでは必ずしも の方とながら均一な色調、むらのない外段を ることが出来ず、家電等のユーザーからより ることが出来ず、家電等のユーザーからより るのある高耐食性クロメートが要求されている。 本発明はこのような目的に即したクロメートの 地方法を提供するものである。

均・外観は無色で透明度の良いものに得られやすく、この種のクロメート製品としてはユニクロムメッキと呼ばれるクロメート処理気気 無鉛メッキャがある。この方法は光沢のある電気 亜鉛メッキを無水クロム酸/硫酸を主成分とするエッチング性のクロメート浴中に浸渍して、可容性のクロメート被膜を形成させ水流したののカリのでは、可容性のクロメートでは、可容性のクロメートでは、可容性のクロメートでは、可容性のクロメートでは、可容性のクロストでは、では、ないでは、ないのでは、ないでは、ないのでは

メート処理方法特開的 5 7 - 1 7 4 4 6 9 の無水 クロム酸とシリカゾルとリン酸およびコベルトイ オンを含む水溶液を用いる歯布型のクロメート処 理方法が公開されている。しかしながら、これら の技術は水溶液中のクロム化合物が 6 価クロムで 構成されているため、有色被膜が出来易く、外観 の均一化が難しい問題がある。

## (発明が解決しよりとする問題点)

本発明は塗装省略用途を目的とした外観の均一な無色系統の耐食性に優れたクロメート処理方法を提供するものである。これ迄のクロメート処理方法は耐食性重点の観点から六価クロム例を上型版を用いて目的を達成して来た。三価クロムを使が不足するため還元率(Cr³++(cr³+)は0~0.4で構成されている。しかしたがら今日のように出来る変装名略用途は当なが開光を浴びる時代である。登装省略用途は当然従来の強要製品並の外観と耐久性が要求される。

クロメート処理には大きく分けて、クロメート 処理後水洗するエッチングクロメート、電解後水 洗する電解クロメートおよび強布役加熱硬化塗布 クロメートがある。これらの内、強布クロメート は設備が簡単で排放や水処理が軽減される利点が あり、且つ品質的に使れているため連続メツキラ インのクロメート処理として主流になつている。 公知の技術としては、シリカゾルとクロム酸の水 啓波を用いる特公昭 4 2 - 1 4 0 5 0 、シリカ粉 宋と部分還元した水溶液を金属表面に塗布し乾燥 する特別昭52-17340おはび特開昭52-17341、シリカの粒径を規定した特公昭61 - 1 5 0 8、ホワイトカーポンを用いる特開昭53 - 9 2 3 3 9 がある。 これらの公 知技智は保存又 は輸送中の白饒防止としては優れているが、近年 のクロメートに対する要求水準に対しては不満足

又、特公昭 6 0 - 1 8 7 5 1 に無水クロム酸とケイ酸コロイドにピロリン酸を加えた処理液を用いる亜鉛メンキおよび合金化処理した塗布型のクロ

この意味で 5 価クロム主成分型のクロメート処理 被膜は 5 価クロムの着色度(赤ि色 ~ ゴールド) のため均一化に多大の努力が必要である。低コスト製品には製造ラインで大量に歩留り良く製造することが不可欠である。本発明は従来の 6 価クロム主成分型の無色の耐食性クロメート処理方法の開発に成功したものである。

## (問題点を解決するための手段)

本発明は遠襲省略用途に用いる耐食性に優れた 無色透明のクロメート処理方法を提供するもので あり以下の方法に要約できる。すなわち、

- (1) 3 価クロムを主成分とする水溶性クロム化合物と無機コロイド化合物および無機フニオンを含む酸性水溶液を金属表面に強布したのち、乾燥することを特徴とする耐食性に優れたクロメート処理方法
- (2) cr³+/(cr³++cr⁴+)がの7以上の水器性クロム化合物無機コロイド化合物としてシリカゾル無機アニオンとしてリン酸もしくは縮合リン酸イ

## 特開昭63-218279(3)

オンを使用する第1項記載の方法

(5) 3 価クロムを主成分とする水溶性クロム化合物と無機コロイド化合物および無機アニオンを含み且つ、2 価以上の金属イオンを含有する酸性水溶液を金属表面に造布したのち、乾燥することを特徴とする耐食性に優れたクロメート処理方法

(4) 金属イオンとして、Mp<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Pa<sup>2+</sup>, Sn<sup>2+</sup> の一種以上を含む第3項記載の方法である。

クロム化合物、無機コロイド化合物および無機アニオンで構成されるか、又は更に前配のものに 2 個以上の金属イオンを含有させて構成される。酸性水・溶液を金属表面に塗布したのち乾燥するものである。クロム化合物は 3 個のクロムを主成分とする。本発明浴では、若るしい耐食性を低下させることなく 6 個クロムを減少させることが出来る。の 2 世別に伴い無色の皮膜を得ることが出来る。 好ましい範囲は過元率が 0.7~1.0 である。 0.7 以上

い品質が得られる。これらの化合物を複合させて も良い。

添加量としては全クロムイオンを無水クロム酸(Cro。)換算に対して 0.5 ~ 3.0 が好ましい。 3 超は密着加工性に於て劣化の傾向が見られるためである。無機アニオンとしてはリン酸イオン、縮食イオン、硫酸イオン、硫酸イオン、塩素イオン、フツ案イオン、フツスピイオンが使用される。 特にリン酸および結合リン酸イオンが使れている。

縮合リン酸化合物は、Pが2個以上結合したP<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>,P<sub>2</sub>O<sub>1</sub><sup>4-</sup>,P<sub>2</sub>O<sub>10</sub><sup>5-</sup>,P<sub>4</sub>O<sub>12</sub><sup>6-</sup>,P<sub>6</sub>O<sub>12</sub><sup>8-</sup>のポリリン酸と言われる酸や、3価以上の金銭塩のち、アルカリ土類金属塩例をばカルシウム塩、マグネシウム塩、ストロンチウム塩、バリウム塩、マグネシウム塩、ストロンチウム塩、バリウム塩、マガネシウム塩、ストロンチウム塩、バリウム塩、マガネシウム塩、ストロンチウム塩、バリウム塩、ロッカム塩、バリウム塩、ロッカム塩、バリウム塩、ロッカカカム塩、ロッカムカム塩、ロッカム塩

2) 5 個クロム化合物を加える方法。 5 個クロムはリン酸塩、硫酸塩、硝酸塩、塩化物、フッ化物、有機酸塩を水溶液化して用いる。

クロム化合物だけでは高耐食性の無色透明なクロメートには至らず、無機コロイド化合物と無機 アニオンが必要である。無機コロイドとしては、 シリカゾルが好ましいが、アルミナゾル、テタン 化合物ゾル、ジルコニヤゾルでもシリカゾルに近

発明に含まれる。無機アニオンの私加量はクロム付着量、色調によつて具るが好ましくは全クロムイオンの無水クロム機(Cros)換算1に対してリン酸イオンの無合リン酸イオンの場合1~3である。他の破験イオン、研験イオン、塩素イオンは0.05~1.0 が好ましい。無機アニオンの量が多すぎるとクロメート被膜が水に溶解し易くなり、吸煙、計食不良、経時による色調変化、処理時のメツキとの反応むらが生ずる。少なすぎると耐失性が低下し、無色透明の被膜が得られ難くなる。

次に金属イオンについて述べる。本発明に用いる金属イオンは、2個以上の金属イオン、例えば Mg²+, Cu²+, 8r²+, Ba²+, M5+, Zu²+, Cu²+, Bi²+, Sb²+, Ni²+, Co²+, Fe²+, 8u²+, 4 である。磁加量は目的に応じて異るが無機アニオンとの比がモル比で1以下が好ましい。1モル以果との比がモル比で1以下が好ましい。1モル以果とでは沈設が生ずるためである。磁加金属の効果にでは沈設が生ずるためである。磁加金属の対象化では次のより高度の耐食性を与える。又、金属イオンによつてはクロメート皮膜に白や有色の色調を

#### 特開昭63-218279(4)

与えるととも出来る。クロメート皮膜が 5 個クロムで構成されているため無色透明であるため得られる色調は美麗なものが得られるい。

金属イオンの供給方法は、無機アニオンの塩や酸化物、水酸化物、炭酸塩、金属から溶解させる方法が採用できる。

クロメートの付着量としては、目的の外観、耐 食性から決められる。一般的には全Cr付着量とし て20~100m/m 望ましくは外観と耐食性の バランスが良い30~50m/m が適当である。 塗布の方法は、従来行われている方法で可能であ る。例えばロールコーター法、絞りロール法、エ アーナイフ法、パーコーター法、流にぬり、ミス ト法等がある。乾燥は公知の方法、例えば萬風乾 繰、ガスもしくは電気加熱、赤外線加熱法等を用 い板温60℃以上を焼付けるのが望しい。

本発明は次の方法も含まれる。

対象となるメッキ網板として電気亜鉛メッキ網板 および電気亜鉛合金メッキ網板例えば Ni - Zn , Fe - Zn , Co - Zn , Zn - 8n 等の合金メッキ、路

環境にさらされると外部から腐食イオン(塩素イオン、水、酸業)が侵入するが、メッキ表面に形成した皮膜はこれらのイオンの適断皮膜として作用し、侵入したイオンを吸着、腐食した亜鉛イオンをリン酸塩で固定化し封鍋する。

無色透明化のメカニズムは、皮膜が 3 価クロム主体であるとと、及び 3 価クロムと シリカおよびリン酸からなる皮膜が透明度の高い皮膜であるためである

第1図はでん物を用いてクロム酸を表元し速元率の異るクロメート浴(組成 CrOs/810g/BgPO4=50/100/509/と)を電気亜鉛メッキ領板にナチュラルコーターにて造布し、熱風にて板温 6 0 でに始付乾燥して得たクロメート処理電気亜鉛メッキ領板の透元率と外観の関係を示したものである。 YI 、 W は、 J I S Z 8721で規定されたスペクトルの三列散値を色数計を用いて初定し、 YI = 100 ( 1.28 X - 1.062)/Y 、 W = 100-( (100 - L)²+a²+b²)<sup>1/2</sup> で計算し

融メソキ側板では唇融亜鉛メンキ側板、溶融亜鉛合金メンキ網板例えば En-M, En-Pe, En-My 等の合金メンキ網板、溶験アルミメンキ鋼板、タ ーンメンキ鋼板を用いることができる。

本発明を用いて各種メッキ鋼板をクロメート処理 後、薄い有機被膜や無機皮膜を被覆するケースも 本発明に含まれる。

#### (作用)

本発明の特徴である3価クロムを主体とするクロメート被膜の耐食性および無色透明化の作用について以下述べる。

本発明においては、酸性および6個クロムが少いでは、酸性および6個クロムが反応が生じ易く、メッキの辞解に伴う界面のPB上昇によって観察性の被膜を下層に形成する。上層にはクロムと無機アニオンおよびシリカからたる。特とには関が加熱により重合化して被膜を形成する。特ととはリカおよびクロム酸が配位結合し、耐食性に優れた無機皮膜を形成する。塩水質器試験の如き

たものである。YI 値の数値が大きいほど費色w 値の数値が大きいほど白いことを意味する。

第1図から明らかな如く、クロムの還元率が高い (3個クロム比が多い)ほど黄色度の低いwを値の 大きい白い外観のクロメート処理組合をは、ツキ領の が得られる。特に還元率が0.7以上の皮質は付着量を 化する。還元率の高い0.7以上の皮質は付着量を 上げても無色であるが還元率の低いクロメート の場合付着量増に伴い着色する。耐食性に関い は第1図の全試料が塩水噴霧試験72時間で白錆 発生なく良好であった。

#### (実施例)

#### 実施例 1

無水クロム酸3509、濃リン酸359、水7509の水溶液 [A] を建浴し別に第1袋に示すでん粉と水のスラリーを作成し、それぞれを90℃に加熱した。水溶液 (A) にでん粉スラリーを少量づつ加えて反応させ、10時間後 cr<sup>6+</sup> およびcr<sup>5+</sup> を分析し第1袋に示す登元率を有するクロメート浴を得た。

## 特開昭63-218279 (5)

得られた浴を無水クロム酸 ( cro<sub>2</sub> ) 換算で 3 5 g に 2 る L う に 分取 し、 これ に シリカゾルを 810 2 として 7 0 g お L び 水 を 加 え て Cro<sub>2</sub> (Cro<sub>2</sub> 換算 の 遅元 した クロ メート 浴 ) / B<sub>2</sub> PO<sub>4</sub> / 810 2 = 35 / 45 / 70 g/L の 組成の 処理 液を 得た。

との処理液をナチュラルコーターを用いて電気亜 鉛メッキ網板(目付量20g/m²) に塗布したの も200℃の熱風で板弧60℃に加熱乾燥しクロ メート処理メッキ網板を得た。

評価は外観として目視による均一性、色差計で費色度(FI値)、白色度(w値)を棚定した。付着量は全付着crを接光×線で砌定した。耐食性は平板のエッジを寄口ウでシールしたのち塩水噴霧 試験፣2時間実施し発生した白錆等の錆を面積率で目視評価した。

10.1~3は6個クロム比の高いクロメート浴成分で構成され、Cr付着量が50号/ポ 以上では Y I 値、W値共に本発明のM4~9に比べ高く有色で ある。M2は特にエッチング力が強く反応むらが 生じていた。M4~7は本発明の全Cr付着量が50

第1次

テスト			俗粗品	2 1/4			T. Cr 付着量				耐食性 (88172hr)	
HE.	区分		H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>			量元率	(m/n²)	均一性	YI	W.	(\$)	
1	比較例	3 5	5 5	oʻ	70	٥	51	不均一	15	-6 4	0	
а			,	1.8	,	0.2	5 0	•	7	0.4	0 .	
3	,	•	•	3.5	•	0.4	5 %	绮 —	· - 2	6 4.5	۰.	
•	本発明の良好例	,	,	6.4	•	0.7	5.0	均一光呎外最	- 7	6 8.1	. 0	
5		•	•	7.3	•	0.8	4.9	•	- 8	5.8.5	0	
6	,	•	•	8.2	•	0.9	5 5	•	- 9	6 9.0	0	
7		•	•	9.8	•	0.9 8	5 4	•	- 9.5	7 0.0	0	
8	,	•	•	•	•	•	7 5	•	- 9.0	7 0.0	0	
9	•	•	•	•	•	•	9 0	•	- 8.7	6 9.2	٥	

特開昭63-218279 (6)

Burgasa Barra

9/㎡ 近傍の前果、188,9は Cr 付滑量であ、90 9/㎡ の例である。いずれも外観が無色透明で光沢があり、耐食性についても耐食クロメートの品質を備えている。

#### 実施例 2

実施例1のma。5 および6 の条件の内、第2 表に示した無機コロイド化合物を含有させたクロ メート浴を同様に処理して評価した。結果を第2 表に示す。

他10~14は、選元率のクロメート浴に 無機コロイドとしてコロイグルチタン、、コリント グルジルコニヤ、確康ジルコニウム、重りの光に を動きた。耐食性も良好であった。他12は浴のの 力を含まない浴を良好であった。他12は浴のの 度が上がり、浸度を1/2に粉釈して処理するのの 度が上がり、浸度を1/2に粉釈して処理するのの 度が上がり、浸度を1/2に粉釈して処理するのの まないた。他15~17は、還元率の80、9時 はよいであった。他15~17は、還元率の81、処理 があった。他15~17は、最元率の81、処理 があった。他15~17は、最元率の81、処理 があった。他15~17は、最元率の81、処理 があった。他15~17は、最元率の25に があった。他15~17を がある。他15~17を があった。他15~17を がある。他15~17を がる。他15~17を がある。他15~17を がる。他15~17を がる。他15~17を がる。他15~17を がる。他15~17を がる。他15~

第 2 表

No.	本区分	<u> </u>		谷 組	成 (	タ/と) (無機コロイド		Cr 付着量 吗/㎡	YI	₩	SST72hrs
		CrO,	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	でん粉	810,	無侵ユロイド	五元本				£# (95)
10	本発明	3 5	3 5	6.4	70	2r0 <sub>k</sub> 10	0.7	5 1	- 7	6 8	. 0
11	•	•	,	•		T10: 10	•	5 2	-7	6.8	0
12	•	1 2.5	1 2.5	3, 2	0	T10: 70	,	5 4	- 8	8.9	0
1 5	,	3 5	3 5	6.4	7 0	体験ジルコニウム 10	•	5 1	- 7	6.8	0
1 4	•	•		•	70	重リン使アルミニウム10	•	5 2	- 8	6 9	0
1 5	. *	•	•	7.3	70	Ti0; 10	0.8	5 3	- 9	6 9	0
1 6	,	•	•	8.3	70	,	0.9	5 3	- 9	70	0
17		,	,	9.2	70	,	1.0	5 4	-10	7 1	0

## 特間昭63-218279(7)

## 実施例 3

第3 表に示す3 価および 6 価のクロム化合物および金属化合物と無機アニオンおよびシリカゾルで構成されるクロメート液を実施例1 と同様に処理して試料を作成したのち評価し第3 表の如き結果を得た。

第3表

R	区分		裕	组成	9/2	量元率	Cr 付着量	YI		88T. 73hr	
		C: 5+化合物	CrO,	全異化合物	無機アニオン	8102	温ル学	(明/元)			# 59
18	本発明	CrPO. 60	5	0	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> & Q	5 0	0,9	5 0	- 9.6	5 9	0
19			0	C40 ·5	•	•	1.0	5 1	-10	7 0	0
2 0	•	•	5	•	•	•	1.0	5 2	-10	6.9	o`
2 1	•	,	•	Nico, 5	•	•	1.0	5 1	-10	5, 9	٥
2 2	•	,	10	. •	,	٠,	0.8	5 1	- 9. 2	6 8	•
2 3		•	•	•	ポリリン酸 20	•	0,8	3.8	-10	7 0	0
84	•	CrFa 60	5	0	2.5	70	0.9	5 5	-10	70	0
2 5	.,	,	5	M &O . 8	•	•		5 9	-10	70	a
2 6	•		5		ポリリン酸 10		•	5 2	-10	70	۰

## 特開昭63-218279(8)

れも無色の耐食性の優れたクロメート処理メッキ 調板を得た。

#### 突拖例 4

実施例1、Mayの条件浴に MgO , Ca(OB)』、
Br(OB)』、Al(OB)』、 2n(OR)』、 CoCO。 , 8nCO。を
別々に 5 9/4 加えた浴を作成し同条件で電気亜 船メッキ鋼板に処理した。 得られたクロメート処理メッキ鋼板は Y I 値が - 9.0 以下で W 値 y o 以 上の無色の皮膜で耐食性についても塩水質器試験 7 2 時間で白錆の発生を認めなかつた。

#### 突施例 5

実施例1のALの条件でメッキ網板として、AL-S1の溶融アルミ合金メッキ網板、通常レベルの溶散亜鉛メッキ網板、5 ラ AL-Zn、溶酸金属メッキ網板として12 ラ Ni-Zn合金メッキ網板、2 0 チ Pe-Zn 合金メッキ網板に発売した。メッキ量は厚みとして溶散系が10 年電気メッキは5 年で行つた。いずれるが1.0 以外理板の黄色度差(処理的後の Y I 値)が1.0 以下の無色のクロメート処理メッキ網板を得た。

## (発明の効果)

本発明は前述した如く意義者略調板として、品質を維持しながら低コスト製品を供給する目的に合致するものであり、家電製品、自動車等の部品の低コスト化に質試する。又、無色透明の皮膜の特性を利用することにより色調の変化を恐れる各種の着色鋼板の後処理技術としても効果が期待できる。

更に 8 価クロム主成分型の従来クロメートに比べ 低公客型の皮膜であり、無公客で耐食性のある化 成処理としての価値がある。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は電気亜鉛メッキ鋼板に処型したクロメート浴中の全 Cr と Cr 3+ の割合(産元率)と色調の関係を示したものである。 曲線(1)は黄色の尺度である黄色度曲線(2)は白色度を示したものである。 産元率が1に近いほど Y I 値の低い W 値の高い外観になる。特に 0. 7 以上で急激に改善される。

代理人 弁理士 吉 島



## 第 1 図

